

**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<b>(51) Internationale Patentklassifikation</b> <sup>6</sup> : <b>C08J 3/22, C08K 5/00, C08L 27/06</b>	<b>A2</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:</b> <b>WO 99/31165</b> <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 24. Juni 1999 (24.06.99)
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP98/07921 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 5. Dezember 1998 (05.12.98)  <b>(30) Prioritätsdaten:</b> 197 55 561.6      13. Dezember 1997 (13.12.97)      DE  <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).  <b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> HOFMANN, Erik [DE/DE]; Gerhart-Hauptmann-Strasse 26, D-67258 Heßheim (DE). BRAUN, Rüdiger [DE/DE]; Ritterbüschel 6, D-67435 Neustadt (DE). ERGENZINGER, Peter [DE/DE]; Teichgewann 10, D-68723 Schwetzingen (DE). BIDLINGMAIER, Hermann [DE/DE]; Wolfstrasse 49, D-74343 Sachsenheim (DE). IRMLER, Eike, Michael [DE/DE]; Heselacher Wand 5, D-70199 Stuttgart (DE). GLEICH, Peter [DE/DE]; Diedesfelder Strasse 17, D-67487 Maikammer (DE).  <b>(74) Gemeinsamer Vertreter:</b> BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).		<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> PL, RU, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  <b>Veröffentlicht</b> <i>Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.</i>
<b>(54) Title:</b> METHOD FOR PRODUCING LOW-DUST STABILISER SYSTEMS FOR THERMAL STABILISATION OF PVC  <b>(54) Bezeichnung:</b> VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON STAUBARMEN STABILISATOR-SYSTEMEN ZUR THERMISCHEN STABILISIERUNG VON PVC  <b>(57) Abstract</b>  A method for producing low-dust stabiliser systems for thermal stabilisation of PVC, whereby said stabiliser systems consist of the following components: (a <sub>1</sub> ) stabilisers, (a <sub>2</sub> ) lubricating agents, and (a <sub>3</sub> ) optionally other additives. The invention is characterised in that the components a <sub>1</sub> , a <sub>2</sub> and optionally a <sub>3</sub> are homogeneously mixed by a suitable device (V <sub>1</sub> ) and are then pressed into granulates or cast by means of a suitable device (V <sub>2</sub> ).  <b>(57) Zusammenfassung</b>  Verfahren zur Herstellung von staubarmen Stabilisator-Systemen zur thermischen Stabilisierung von PVC, wobei die Stabilisator-Systeme enthalten als Komponenten (a <sub>1</sub> ) Stabilisatoren, (a <sub>2</sub> ) Gleitmittel und (a <sub>3</sub> ) gegebenenfalls weitere Zusätze, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponenten a <sub>1</sub> , a <sub>2</sub> und gegebenenfalls a <sub>3</sub> mittels einer geeigneten Vorrichtung (V <sub>1</sub> ) homogen vermischt und anschließend mittels einer geeigneten Vorrichtung (V <sub>2</sub> ) zu Granulaten gepreßt oder gegossen werden.		

# **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Letland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

Verfahren zur Herstellung von staubarmen Stabilisatorsystemen zur thermischen Stabilisierung von PVC

## 5 Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung staubarmer Stabilisator-Systeme zur thermischen Stabilisierung von PVC.

Weiter betrifft die Erfindung PVC-Stabilisator-Granulate, welche  
10 nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt werden sowie die Verwendung dieser Granulate zur thermischen Stabilisierung von PVC.

Zur Herstellung von Stabilisator-Systemen zur thermischen Stabi-  
15 lisierung von PVC (im folgenden zur Vereinfachung als PVC-Stabilisatoren bezeichnet) werden die Ausgangskomponenten üblicherweise gemischt und anschließend in der Regel zu Granulaten mit unterschiedlichen Größen und Geometrien geformt. Zur Durchmischung der Stabilisatorkomponenten wie auch zur Formgebung des  
20 Stabilisators bedient man sich hierbei üblicherweise kommerziell verfügbarer Vorrichtungen, wie z.B. Mischern und Kompaktieraggregaten. Solchermaßen erhältliche PVC-Stabilisator-Granulate weisen jedoch gewisse Nachteile auf. So sind die Komponenten des Stabilisator-Granulats oftmals nicht ausreichend homogen durchmischt,  
25 was sich auf die Einarbeitung in das PVC negativ auswirkt, z.B. wird eine gleichmäßige Verteilung der Stabilisatorkomponenten im Kunststoff erschwert, und der Einarbeitungsprozeß ist oftmals nicht reproduzierbar durchzuführen, was zu Problemen etwa bei der Extrusion von solchermaßen stabilisierten PVC-Massen zu PVC-Form-  
30 teilen führen kann.

Weiter weisen die üblicherweise erhältlichen Stabilisator-Granulate entweder eine zu geringe oder eine zu hohe Festigkeit auf. Im ersteren Fall muß dem erhöhten Feinanteil hinsichtlich Staub-  
35 explosionsgefahr und/oder Arbeitsplatzhygiene durch teils aufwendige Vorkehrungen, beispielsweise seitens der PVC-Verarbeiter, Rechnung getragen werden, in letzterem Fall wird u.U. die Einarbeitung des PVC-Stabilisators erschwert mit der Folge, daß die Verarbeitung der stabilisierten PVC-Massen kaum oder nicht mög-  
40 lich und/oder die thermische Stabilisierung der PVC-Massen bei der Verarbeitung durch ungleichmäßige Verteilung des PVC-Stabilisators im Kunststoff nicht oder nur in unbefriedigendem Umfang gegeben ist.

Es wurde nun gefunden, daß die Herstellung von staubarmen Stabilisator-Systemen zur thermischen Stabilisierung von PVC, wobei die Stabilisator-Systeme enthalten als Komponenten

5 (a<sub>1</sub>) Stabilisatoren,

(a<sub>2</sub>) Gleitmittel und

(a<sub>3</sub>) gegebenenfalls weitere Zusätze,

10

in vorteilhafter Weise gelingt, wenn die Komponenten a<sub>1</sub>, a<sub>2</sub> und gegebenenfalls a<sub>3</sub> mittels einer geeigneten Vorrichtung V<sub>1</sub> homogen vermischt und anschließend mittels einer geeigneten Vorrichtung V<sub>2</sub> zu Granulaten gepreßt oder gegossen werden.

15

Bevorzugt werden im erfindungsgemäßen Verfahren als Vorrichtung V<sub>1</sub> Einschneckenextruder, Zweisneckenextruder, synonym auch als Doppelschneckenextruder bezeichnet, oder Mehrschneckenextruder, synonym auch als Planetwalzenextruder bezeichnet, verwendet.

20 Doppelschneckenextruder als Vorrichtung V<sub>1</sub> können kommerziell

beispielsweise von den Firmen Berstorff, Leistritz, Werner & Pfleiderer sowie APV bezogen werden. Planetwalzenextruder als Vorrichtung V<sub>1</sub> werden kommerziell z.B. von den Firmen Berstorff und Entex vertrieben. Durch Verwendung der genannten Aggregate

25 als Vorrichtungen V<sub>1</sub> läßt sich eine innige und homogene Durch-

mischung der in üblicher Weise vorgemischten Komponenten a<sub>1</sub>, a<sub>2</sub> und gegebenenfalls a<sub>3</sub> des PVC-Stabilisators erreichen. Je nach Rezeptur des PVC-Stabilisators, d.h. je nach chemischer Natur sowie Anteil der Komponenten a<sub>1</sub>, a<sub>2</sub> und gegebenenfalls a<sub>3</sub>, erreicht man

30 in diesen Aggregaten durch Eigenfraktion, und somit ohne äußere

Wärmezufuhr, Massetemperaturen bis zu etwa 50 bis 60°C. Erfolgt eine Wärmezufuhr von außen, so sollte eine Massetemperatur von etwa 160°C nicht überschritten werden, um eine zu starke Schädigung des PVC-Stabilisators zu vermeiden.

35

Ein wichtiges weiteres Kriterium für die Vermischung der Komponenten a<sub>1</sub>, a<sub>2</sub> und gegebenenfalls a<sub>3</sub> in der Vorrichtung V<sub>1</sub> sowie in den bevorzugt zu verwendenden Einschnecken-, Doppelschnecken oder Planetwalzenextrudern ist neben der Massetemperatur auch die Ver-

40 weilzeit. Massetemperaturen bis zu ca. 160°C oder sogar höher kön-

nen dann toleriert werden, wenn eine entsprechend kurze Verweilzeit bei der jeweiligen Temperatur gewährleistet ist. Es muß dabei jedoch im Auge behalten werden, daß wiederum zu kurze Verweilzeiten zu einer nicht ausreichenden Durchmischung der Kompo-

45 nenten a<sub>1</sub>, a<sub>2</sub> und gegebenenfalls a<sub>3</sub> führen können. Die genaue Balance zwischen Massetemperatur und Verweilzeit unter Berücksichtigung der erforderlichen Durchmischung der Stabilisatorkomponen-

- ten läßt sich in der Regel durch wenige Vorversuche ermitteln. Üblicherweise erhält man bei Verwendung der bevorzugten Vorrichtungen  $V_1$ , also den Einschnellen-, Doppelschnellen- oder Planetwalzenextrudern, und bei Massetemperaturen von ca. 30 bis 160°C bei Verweilzeiten von wenigen Minuten ausreichend homogen durchmischte PVC-Stabilisatoren (bzw. nicht granulいたe Stabilisator-mischungen), welche in ihrer Stabilisierungswirkung nicht nennenswert beeinträchtigt sind.
- 10 Die Güte der Durchmischung der Komponenten sowie die Reproduzierbarkeit der Durchmischung läßt sich in vorteilhafter Weise mittels Differentialthermoanalyse (DTA) oder Differential-Scanning-Calorimetry (DSC) abschätzen. Während mehrere gleiche, gut durchmischte Proben der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren er-
- 15 hältlichen Stabilisatormischungen, also Proben, welche Vorrichtung  $V_1$  passiert haben und gegebenenfalls bereits zu Granulaten geformt wurden, identisches oder nahezu identisches thermisches Verhalten zeigen, findet man bei üblicherweise hergestellten Proben sowie daraus geformten Granulaten erhebliche Streuungen im
- 20 thermischen Verhalten. Dies hat auch negative Auswirkungen auf die sogenannte Farbhaltung, d.h. mit üblichen Stabilisatoren additivierte PVC-Massen zeigen bei thermischer Belastung eine frühzeitige und unerwünschte Verfärbung.
- 25 Ist im Anschluß an die Durchmischung der Komponenten mittels Vorrichtung  $V_1$ , bevorzugt mittels Einschnellen-, Doppelschnellen- oder Planetwalzenextruder, ein Gießen des PVC-Stabilisators zu Granulaten, wie z.B. Pastillen, vorgesehen, so stellt man vorzugsweise Massetemperaturen in der Vorrichtung  $V_1$  von 60 bis
- 30 160°C, besonders bevorzugt von 80 bis 130°C ein. Die für die jeweilige PVC-Stabilisatormischung geeignete Temperatur ist im Einzelfall natürlich wiederum von der entsprechenden Rezeptur abhängig. Die aus der Vorrichtung  $V_1$  extrudierte PVC-Stabilisatormasse besitzt dann eine Konsistenz, welche die Herstellung eines Stabi-
- 35 lisator-Granulats durch Vergießen mittels einer Vorrichtung  $V_2$  ermöglicht. Als solch eine Vorrichtung  $V_2$  kommt beispielsweise ein Rotoformer® in Frage, welcher kommerziell von der Firma Sandvik bezogen werden kann. In diesem Aggregat wird die aus der Vorrichtung  $V_1$ , bevorzugt aus einem Einschnellen-, Doppelschnellen- oder
- 40 Planetwalzenextruder, herausgeführte zäh- bis dünnflüssige PVC-Stabilisatormasse in eine innere, feststehende Trommel geleitet. Durch eine äußere und bewegliche, mit Löchern versehene Trommel kann die Stabilisatormasse über Öffnungen der inneren Walze herausfließen und wird gleichzeitig zu Tropfen portioniert. Diese
- 45 Tropfen werden auf eine Kühlvorrichtung abgelegt, welche üblicherweise aus einem Metallförderband besteht. Durch zusätzliche Kühlung und/oder eine entsprechend lange Kühlstrecke erkaltet

die Stabilisatormasse und die dann erhaltenen Pastillen bzw. Granulate lassen sich durch geeignete Abstreifvorrichtungen vom Metallförderband entfernen. Durch entsprechende Rezeptureinstellung läßt sich das Verhalten der PVC-Stabilisator-Granulate auf der 5 Kühlstrecke beeinflussen. Wichtige Gesichtspunkte sind hierbei ein gutes Ablöseverhalten von der Kühlstrecke (z.B. Metallförderband) sowie eine möglichst vollständige Ablösung, d.h. ein möglichst geringer Verbleib von Stabilisatorresten auf der Kühlstrecke (z.B. Metallförderband). Der Kühlvorgang hängt u.a. von 10 der Länge der Kühlstrecke und Geschwindigkeit des Fördermediums (z.B. Metallförderband) ab und dauert in der Regel wenige Minuten. Sofern nötig oder gewünscht läßt sich dieser Abkühlvorgang durch entsprechende zusätzliche Kühlung (z.B. Kühlung des Metallförderbandes, Anblasen des Stabilisator-Granulats mit einem Kühl- 15 gebläse) beschleunigen.

Eine weitere Möglichkeit der Granulierung besteht darin, die zäh- bis dünnflüssige PVC-Stabilisatormasse durch Ein- oder Mehrlochdüsen in Form eines Stranges bzw. Strangbündels aus der Vorrichtung  $V_1$  herauszupressen und mittels Kopfgranulierung zu zerteilen. 20 Vorteilhaft werden diese "Tropfen" dann auf einer Kühlstrecke, z.B. ein ebensolches, bereits oben genanntes Metallförderband, ausgehärtet.

25 Ist im Anschluß an die Durchmischung der Komponenten  $a_1$ ,  $a_2$  und gegebenenfalls  $a_3$  des PVC-Stabilisators mittels Vorrichtung  $V_1$ , bevorzugt mittels Einschnellen-, Doppelschnellen- oder Planetwalzenextruder, ein Verpressen des Stabilisators zu Granulaten, wie z.B. Tabletten, vorgesehen, so stellt man vorzugsweise Masse- 30 temperaturen in der Vorrichtung  $V_1$  von 30 bis 60°C, besonders bevorzugt von 35 bis 55°C ein. Diese Temperaturen lassen sich üblicherweise, ohne äußere Heizung, allein durch Eigenfraktion der Stabilisatormischung erreichen und hängen im Einzelfall natürlich wiederum von der speziellen Rezeptur der Stabilisator- 35 mischung sowie von den geometrischen Gegebenheiten der Vorrichtung  $V_1$  ab. Aufgrund der niedrigeren Massetemperaturen lassen sich, z.B. im Hinblick auf eine innige und homogene Durchmischung der Stabilisator-Komponenten, die Verweilzeiten in der Vorrichtung  $V_1$  gegenüber der Verfahrensweise bei höheren Masse- 40 temperaturen erhöhen. Da andererseits möglichst hohe Durchsätze an Stabilisatormischung durch die Vorrichtung  $V_1$  wünschenswert sind, wird man einen Kompromiß zwischen Verweilzeit (und damit Durchmischung) und Durchsatz suchen. Die hierzu für eine gegebene Rezeptur der Stabilisatormischung benötigten Vorversuche lassen 45 sich jedoch von einem Fachmann routinemäßig durchführen.

Die aus der Vorrichtung  $V_1$ , bevorzugt einem Einschnecken-, Doppelschnecken- oder Planetwalzenextruder, herausgeführte Stabilisatormischung mit der oben genannten niedrigeren Massetemperatur besitzt dann eine Konsistenz, welche die Herstellung eines Stabilisator-Granulats durch Kaltgranulierung mittels einer Vorrichtung  $V_2$  ermöglicht. Solche Vorrichtungen können beispielsweise Granulatoren sein, die kommerziell von den Firmen Dreher, Rieter oder Scheer angeboten werden.

- 10 Die erfindungsgemäß hergestellten, staubarmen PVC-Stabilisator-Granulate können im Anschluß an die mittels Vorrichtung  $V_2$  bewirkte Formgebung in Säcke oder Big-Bags verpackt werden und zeichnen sich u.a. durch eine hervorragende Lagerstabilität aus, die vor allem durch eine geringe Tendenz der Stabilisator-Granulate zur Ausbildung von Verbackungen in Erscheinung tritt. Gerade dieses Verhalten ist auch unter dem Aspekt einer Bevorratung dieser Granulate in Silos oder ähnlich großräumigen Behältnissen von eminenter Wichtigkeit.
- 20 Beansprucht werden im Rahmen dieser Erfindung daher auch solche PVC-Stabilisator-Granulate, die man nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhält.

Weiter wird erfindungsgemäß die Verwendung dieser verfahrensgemäß erhältlichen PVC-Stabilisator-Granulate zur thermischen Stabilisierung von PVC beansprucht.

Als Komponente  $a_1$  der erfindungsgemäßen PVC-Stabilisator-Granulate kommen in Betracht Stabilisatoren, ausgewählt aus den Gruppen:

- 30 - Salze von Fettsäuren: Üblicherweise werden die entsprechenden Natrium-, Kalium-, Magnesium-, Calcium-, Barium-, Zinn-, Zink-, Cadmium- und/oder Bleiverbindungen eingesetzt, wobei den beiden letzteren Verbindungen, gerade im Hinblick auf ökologische und toxikologische Aspekte, geringere Bedeutung zukommt. Diese beiden letzteren Verbindungen können aber in speziellen Rezepturen durchaus noch Anwendung finden. Als Fettsäuren kommen üblicherweise in Betracht  $C_6$ - bis  $C_{30}$ -Carbonsäuren mit gerader Kohlenstoffzahl, wie z.B. Capronsäure ( $C_6$ ), Caprylsäure ( $C_8$ ), Caprinsäure ( $C_{10}$ ), Laurinsäure ( $C_{12}$ ), Myristinsäure ( $C_{14}$ ), Palmitinsäure ( $C_{16}$ ), Stearinsäure ( $C_{18}$ ), Aradinsäure ( $C_{20}$ ), Behensäure ( $C_{22}$ ), Lignocerinsäure ( $C_{24}$ ), Cerotinsäure ( $C_{26}$ ) und Melissinsäure ( $C_{30}$ ). Vorzugsweise werden die Salze der technischen Carbonsäure eingesetzt, so daß üblicherweise neben dem betreffenden Carbonsäuresalz auch noch Anteile der Salze der niedrigeren oder höheren, homologen Carbonsäuren in Mischung vorliegen. Besonders bevorzugt

kommen die Salze der technischen Carbonsäuren Laurinsäure und Stearinsäure (letztere enthält typischerweise etwa 40 Gew.-% Palmitinsäure) zur Verwendung. Bevorzugt werden die Fettsäuresalze von Barium, besonders bevorzugt von Calcium und Zink eingesetzt. Dementsprechend werden bevorzugt die Laurin- und Stearinsäuresalze des Bariums, besonders bevorzugt die Laurin- und Stearinsäuresalze des Calciums und Zinks verwendet.

Antioxidantien: Hier kommen in Betracht Derivate von (substituierten) Phenolen oder Hydrochinonen, beispielsweise die folgenden:

4-tert-Butylbrenzcatechin, Methoxyhydrochinon, 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol, n-Octadecyl- $\beta$ -(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat, 1,1,3-Tris-(2-methyl-4-hydroxy-5-tert-butylphenyl)-butan, 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-benzol, 1,3,5-Tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-isocyanurat, 1,3,5-Tris-[ $\beta$ -(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionyloxyethyl]-isocyanurat, 1,3,5-Tris-(2,6-dimethyl-3-hydroxy-4-tert-butylbenzyl)-isocyanurat oder Pentaerythrit-tetrakis-[ $\beta$ -(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat].

Weiter kommen in Betracht Derivate der (substituieren) Zimtsäure, wie z.B. Pentaerythrit-tetrakis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxycinnamat), oder auch Derivate des Isocyanurats, wie z.B. Tris-(2-hydroxyethyl)-isocyanurat.

Die genannten Verbindungen wie auch weitere Antioxidantien, welche erfindungsgemäß als Komponente a<sub>1</sub> eingesetzt werden können, sind kommerziell u.a. von den Firmen GE Plastics, Ciba, ICI, Hoechst, Great Lakes und BASF erhältlich und können sowohl alleine als auch in Mischung eingesetzt werden.

Phosphite: Hier kommen in Betracht Trialkyl-, Triaryl-, Dialkylaryl- und Diarylalkylphosphite, wie z.B. Trimethylphosphit, Triethylphosphit, Triphenylphosphit, Dimethylphenylphosphit, Diethylphenylphosphit, Diphenylmethylphosphit, Diphenylethylphosphit und Tris-(nonylphenyl)-phosphit aber auch Phosphite wie z.B. Distearyl-pentaerythritol-diphosphit (z.B. als Doverphos<sup>®</sup> S-680 oder Doverphos<sup>®</sup> S-682 kommerziell von der Fa. Dover, Ohio, erhältlich), Bis-(2,4-di-tert-butylphenyl)-pentaerythritol-diphosphit, Bis-(2,4-dicumylphenyl)-pentaerythritol-diphosphit (z.B. als Doverphos<sup>®</sup> S-9228 kommerziell von der Fa. Dover, Ohio, erhältlich) und Tris-(2,4-di-tert-butylphenyl)-phosphit (z.B. als Doverphos<sup>®</sup> S-480 kommerziell von der Fa. Dover, Ohio, erhältlich). Die erstgenannten Phosphite sind kommerziell u.a. von Ciba er-



hältlich und enthalten oftmals geringe Mengen von Aminen, wie z.B. Triisopropanolamin, zur Stabilisierung. Die genannten Phosphite können sowohl alleine als auch in Mischung miteinander eingesetzt werden.

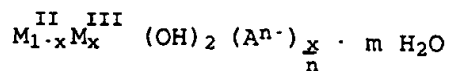
5

- Diketone: Hier kommen in Betracht Verbindungen wie Dibenzoylmethan, Acetylaceton, Stearoyl-benzoylmethan sowie deren Aluminium-, Zink-, Magnesium- und/oder Calciumsalze, wobei bevorzugt, wegen der geringeren Flüchtigkeit, die Salze oder auch Mischungen der Salze eingesetzt werden, was bevorzugt auf das Acetylaceton zutrifft.

10

- Hydrotalkite: Unter dieser Bezeichnung sind im weiteren Sinne Verbindungen des formelmäßigen Aufbaus

15



20

25

30

zu verstehen, worin  $M^{II}$  und  $M^{III}$  für zwei- bzw. dreiwertige Kationen M und  $A^{n-}$  für Anionen A mit n-facher negativer Ladung stehen. Die Variablen x und m nehmen üblicherweise Werte von  $0 < x \leq 0,67$  und  $0,40 < m < 0,80$  ein. Bevorzugt werden Hydrotalkite eingesetzt, welche als zwei- bzw. dreiwertige Kationen Magnesium bzw. Aluminium und als Anion das Carbonat-Ion enthalten. Solche bevorzugt zu verwendenden Hydrotalkite sind beispielsweise in der Patentschrift DE 30 19 632 beschrieben. Neben der in dieser Schrift beschriebenen Verwendung von Hydrotalkiten mit spezifischen Oberflächen nach BET von  $< 30 \text{ m}^2/\text{g}$  kommt jedoch erfindungsgemäß auch die Verwendung solcher Hydrotalkite mit höheren Oberflächen in Frage.

35

- Zeolithe: Hier kommen in Betracht Verbindungen, wie z.B. Wessalith®P und Wessalith®NAP, die von Degussa kommerziell vertrieben werden.

40

45

- Alkohole, Polyole: Hier kommen in Betracht monofunktionelle Alkohole mit 4 bis 30 C-Atomen und Polyole mit 4 bis 30 C-Atomen, welche zwei bis acht Hydroxylgruppen enthalten. Beispielsweise sind diese die Verbindungen Butanol, Pentanol, Hexanol, 2-Ethylhexanol, Octanol, Decanol, Dodecanol, Laurylalkohol, Stearylalkohol, Butandiol, Hexandiol, Dodecandiol sowie deren Isomere, die sich aus der unterschiedlichen Stellung der Hydroxylgruppe bzw. der Hydroxylgruppen im Molekül ergeben, sowie die Mischungen der Isomeren gleicher Kohlenstoffzahl miteinander sowie die Mischungen mit den anderen Monoolen oder Diolen oder deren Isomerenmischungen. In Betracht kommen weiter Trimethylolethan(2-Hydroxymethyl-2-

methy1-1,3-propandiol), Trimethylolpropan (2-Ethyl-2-hydroxy-methy1-1,3-propandiol), Glycerin sowie Pentaerythrit alleine, in Mischung untereinander oder in Mischung mit den vorher genannten Monoolen und/oder Diolen und/oder deren Isomeren-

5

Costabilisatoren: Hier kommen vor allem in Betracht epoxidgruppenhaltige Verbindungen, wie z.B. epoxidiertes Sojaöl. Weiter können jedoch auch andere Verbindungen eingesetzt werden, die durch Epoxidierung von ungesättigten Fetten, Fettsäuren oder Fettalkoholen erhalten werden und üblicherweise in der Kunststoffverarbeitung/Kunststoffstabilisierung Verwendung finden.

10

Die Komponente a<sub>1</sub> kann hierbei aus einem Stabilisator einer der genannten Gruppen, aus einer Mischung von Stabilisatoren einer der genannten Gruppen oder aus einer Mischung von jeweils einem oder mehreren Stabilisatoren aus verschiedenen der genannten Gruppen bestehen.

20

Als Komponente a<sub>2</sub> der erfindungsgemäßen PVC-Stabilisator-Granulate kommen in Betracht Gleitmittel ausgewählt aus den Gruppen:

25

30

35

40

45

Innere Gleitmittel: Diese Substanzen dienen sowohl der Einstellung der rheologischen Eigenschaften im Masseinneren ("Bulk") der Stabilisatormischung während der Durchmischung in der Vorrichtung V<sub>1</sub> als auch der Einstellung der rheologischen Eigenschaften im Masseinneren ("Bulk") der Mischung aus PVC-Stabilisator und PVC bei der späteren Einarbeitung des Stabilisators bei dem PVC-verarbeitenden Betrieb. Solche inneren Gleitmittel sind dem Fachmann üblicherweise bekannt. Als solche dienen und werden im Rahmen der Erfindung bevorzugt verwendet gehärtetes Rizinusöl, Diester aliphatischer oder aromatischer Dicarbonsäuren mit C<sub>4</sub>- bis C<sub>30</sub>-Alkanolen, wie beispielsweise Loxiol® G 60 oder Loxiol® G 61, wobei es sich hierbei um kommerziell erhältliche Diester gesättigter Fettalkohole handelt (Fa. Henkel), oder Dioctylphthalat oder Distearylphthalat (z.B. unter Loxiol® G 53 von Henkel erhältlich).

Äußere Gleitmittel: Diese Substanzen dienen sowohl der Einstellung der Fließeigenschaften der Stabilisatormischung im Kontaktbereich zu den Oberflächen der Vorrichtung V<sub>1</sub> als auch der Einstellung der Fließeigenschaften der Mischung aus Stabilisator und PVC zu den Oberflächen des entsprechenden, beim PVC-verarbeitenden Betrieb verwendeten Aggregats (z.B. ein Extruder, mit welchem PVC-Formteile hergestellt werden).

Auch diese äußeren Gleitmittel sind dem Fachmann üblicherweise bekannt. Im Rahmen der Erfindung werden bevorzugt verwendet homopolymere Polyethylen-Wachse mit einem mittleren Molekulargewicht von 2000 bis 10 000, vorzugsweise 3000 bis 8000, copolymere Polyethylen-Wachse von Ethylen mit Vinylacetat (VAC) mit einem VAC-Gehalt von 2 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 20 Gew.-%, und einem mittleren Molekulargewicht von 2000 bis 10 000, vorzugsweise 3000 bis 8000, homopolymere Polypropylen-Wachse mit einem mittleren Molekulargewicht von 2000 bis 10 000, vorzugsweise 3000 bis 8000 und copolymere Polypropylen-Wachse, die, wie z.B. das Produkt P 230 der Fa. Hoechst, kommerziell verfügbar sind.

Weiter werden bevorzugt verwendet Montansäurewachse und Montanesterwachse, erstere kommen vorzugsweise in Form ihrer technischen Mischung von  $C_{24}$ - bis  $C_{32}$ -Fettsäuren, letztere vorzugsweise als Mischung der entsprechenden Fettsäure-Glyceride zur Verwendung, sowie die entsprechenden teilverseiften Montanesterwachse. Bevorzugt werden weiterhin eingesetzt handelsübliche Esterwachse und teilverseifte Esterwachse und handelsübliche Paraffinwachse. Als äußere Gleitmittel können zudem Fettsäuren Verwendung finden sowie deren Ester mit Polyolen. Bevorzugte Fettsäuren wurden bereits bei den entsprechenden Fettsäuresalzen (als Komponente  $a_1$ ) genannt. Auch hier werden besonders bevorzugt die technisch verfügbaren Fettsäuremischungen sowie die Ester solcher Fettsäuremischungen mit Polyolen eingesetzt. Als Polyole kommen hierbei die ebenfalls bereits unter Komponente  $a_1$  genannten Verbindungen mit zwei bis acht Hydroxylgruppen und 4 bis 30 C-Atomen in Betracht. Vorzugsweise werden Ester von Polyolen, die beispielsweise unter den Markennamen Polyol<sup>®</sup> T34 oder Polyol<sup>®</sup> T442 von der Fa. Perstorp bezogen werden können, verwendet. Weiter kommen als äußere Gleitmittel in Betracht Fettalkohole, hier wiederum bevorzugt die sich aus den genannten Fettsäuren ableitenden Alkohole gleicher Kohlenstoffzahl. Besonders bevorzugt sind die technischen Fettalkohole, wie beispielsweise Stearylalkohol (ca. 40 Gew.-% Gehalt an Palmitylalkohol).

In die Gruppe der äußeren Gleitmittel fallen zudem oxidierte Polyethylen- und Polypropylen-Wachse mit einer Säurezahl (mg KOH/g) von 12-28 nach DIN 53 402 und einer Verseifungszahl (mg KOH/g) von 25-38 nach DIN 53 401, wobei deren Schmelzviskosität bei 140°C zwischen 200 mm<sup>2</sup>/s - ca. 4500 mm<sup>2</sup>/s liegt, sowie teilweise oder vollständig epoxidierte Fettalkohole oder Fettsäuren, die sich von den ein- oder zweifach ungesättigten  $C_6$ - bis  $C_{30}$ -Verbindungen ableiten, sowie Deri-

5 vate dieser Alkohole oder Säuren, wie die entsprechenden Ester mit aliphatischen oder aromatischen Mono- oder/und Dicarbonsäuren bzw. die entsprechenden Ester mit aliphatischen C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>-Alkoholen oder den bereits unter Komponente a<sub>1</sub> genannten Polyolen.

10 Die Wirkung eines Gleitmittels läßt sich oftmals nicht als reine "äußere" oder "innere" Wirkung beschreiben. So kann ein inneres Gleitmittel teilweise oder ganz die Funktion eines äußeren Gleitmittels übernehmen und umgekehrt ein äußeres Gleitmittel teilweise oder ganz die Funktion eines inneren Gleitmittels übernehmen. Als grobe Orientierung ist diese Klassifizierung jedoch sinnvoll.

15 Weiter können die erfindungsgemäßen PVC-Stabilisator-Granulate als Komponente a<sub>2</sub> nur Substanzen aus der Gruppe der inneren oder nur Substanzen aus der Gruppe der äußeren Gleitmittel enthalten, üblicherweise sind jedoch Substanzen aus beiden Gruppen zugegen.

20 Als Komponente a<sub>3</sub> der erfindungsgemäßen PVC-Stabilisator-Granulate kommen gegebenenfalls in Betracht ein oder mehrere weitere Zusätze ausgewählt aus den Gruppen:

25 - Fließhilfsstoffe ("flow-modifier"): Hier werden üblicherweise, und im Rahmen dieser Erfindung bevorzugt, Polymere auf Basis von Methylmethacrylat oder Styrolacrylnitril.

30 - Modifizierungsmittel/Schlagzähmodifizierungsmittel ("impact-modifier"): Als solche Hilfsstoffe werden üblicherweise Oligomere/Polymere auf Acrylat-Basis verwendet, wobei auf deren Einsatz verzichtet werden kann, wenn bereits entsprechend modifiziertes PVC verarbeitet wird.

35 - Antistatika: Als solche Stoffe werden üblicherweise eingesetzt stickstoffhaltige Fettderivate, nichtionische und/oder anionische oberflächenaktive Verbindungen.

40 - Füllstoffe: Diese Substanzen dienen beispielsweise der Einstellung der Konsistenz der PVC-Stabilisator-Mischung, vorzugsweise während des Herstellverfahrens. Weiter können sie auch zur Verhinderung des Zusammenbackens des Granulats zugegeben werden. Hier kommen in Betracht alle üblicherweise dem Fachmann vertrauten Stoffe. Bevorzugt wird als Füllstoff  
45 Kreide eingesetzt.

- UV-Absorber: Sie können im Hinblick auf eine gewünschte UV-Stabilisierung des im PVC-verarbeitenden Betrieb herzustellenden PVC-Formteils bereits dem PVC-Stabilisator in wirksamer Menge zugegeben werden.
- 5 Pigmente: Im Hinblick auf eine von PVC-Verarbeiter beabsichtigte Einfärbung des PVC-Formteils kann dem PVC-Stabilisator bereits ein Pigment oder eine Pigmentmischung zugegeben werden. Hier kommen alle handelsüblichen Pigmente in Frage, wobei natürlich deren Eigenschaftsprofil auf die Verwendung des PVC-Formteils abgestimmt sein muß, in welches sie durch Zugabe des PVC-Stabilisator inkorporiert werden. So muß beispielsweise bei Einsatz dieser Pigmente in PVC-Fensterprofilen eine entsprechende Licht- und Temperatur(-wechsel)-Beständigkeit über lange Zeiträume gewährleistet sein. Natürlich kann solch ein Pigment oder eine solche Pigmentmischung zusätzlich im Sinne eines oben angesprochenen Füllstoffs und/oder UV-Absorbers und/oder Antistatikums und/oder Fließhilfsstoffs wirken.
- 10 20 Als Pigmente kommen z.B. in Frage solche auf Basis von Titan-dioxid (reines oder dotiertes, z.B. mit Nickel oder Chrom, Titan-dioxid), Eisenoxid, Bariumsulfat oder Bisantvanadat sowie Perylen-, Isoindolin-, Chinophthalon-, Azo-Pyrazolon-, Thioindio- oder Kupferphthalocyanin-Pigmente in den handelsüblich erhältlichen Farben, chemischen Konstitutionen und Modifikationen entweder alleine oder in Mischung miteinander.
- Die Komponente  $a_1$  wird üblicherweise in einem Anteil von 30 bis 90 Gew.-%, bevorzugt 40 bis 80 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge von Komponente  $a_1$  und  $a_2$  eingesetzt. Komponente  $a_2$  liegt dementsprechend in einem Anteil von 10 bis 70 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 60 Gew.-% vor. Soll zusätzlich Komponente  $a_3$  zugemischt werden, so liegt diese in einem Anteil von 5 bis 25 Gew.-%, bevorzugt 8 bis 18 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an Komponente  $a_1$ ,  $a_2$  und  $a_3$  vor. Die Summe der Anteile der Komponenten  $a_1$  und  $a_2$  beträgt dementsprechend 75 bis 95 Gew.-%, bevorzugt 82 bis 92 Gew.-%, wobei das gewichtsmäßige Verhältnis der Komponenten  $a_1$  und  $a_2$  zueinander, wie im Falle der Abwesenheit der Komponente  $a_3$ , bei 30 : 70 bis 90 : 10, bevorzugt bei 40 : 60 bis 80 : 20 liegt.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von staubarmen Stabilisator-  
5 Systemen zur thermischen Stabilisierung von PVC, wobei die Stabilisator-Systeme enthalten als Komponenten  
  
(a<sub>1</sub>) Stabilisatoren,  
  
10 (a<sub>2</sub>) Gleitmittel und  
  
(a<sub>3</sub>) gegebenenfalls weitere Zusätze,  
  
dadurch gekennzeichnet, daß die Komponenten a<sub>1</sub>, a<sub>2</sub> und gegebe-  
15 nenfalls a<sub>3</sub> mittels einer geeigneten Vorrichtung V<sub>1</sub> homogen vermischt und anschließend mittels einer geeigneten Vorrichtung V<sub>2</sub> zu Granulaten gepreßt oder gegossen werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als  
20 Vorrichtung V<sub>1</sub> ein Ein- oder Mehrschneckenextruder verwendet wird.
3. PVC-Stabilisator-Granulate erhältlich nach dem Verfahren  
gemäß den Ansprüchen 1 oder 2.
- 25 4. Verwendung der PVC-Stabilisator-Granulate gemäß Anspruch 3 zur thermischen Stabilisierung von PVC.

30

35

40

45

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> : C08J 3/22, C08K 5/00, C08L 27/06		A3	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/31165
			(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 24. Juni 1999 (24.06.99)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/07921		(81) Bestimmungsstaaten: PL, RU, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 5. Dezember 1998 (05.12.98)			
(30) Prioritätsdaten: 197 55 561.6 13. Dezember 1997 (13.12.97) DE		Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht.	
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).		(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen Recherchenberichts: 19. August 1999 (19.08.99)	
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HOFMANN, Erik [DE/DE]; Gerhart-Hauptmann-Strasse 26, D-67258 Heßheim (DE). BRAUN, Rüdiger [DE/DE]; Ritterbüschel 6, D-67435 Neustadt (DE). ERGENZINGER, Peter [DE/DE]; Teichgewann 10, D-68723 Schwetzingen (DE). BIDLINGMAIER, Hermann [DE/DE]; Wolfstrasse 49, D-74343 Sachsenheim (DE). IRMLER, Eike, Michael [DE/DE]; Heselacher Wand 5, D-70199 Stuttgart (DE). GLEICH, Peter [DE/DE]; Diedesfelder Strasse 17, D-67487 Maikammer (DE).			
(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).			
(54) Title: METHOD FOR PRODUCING LOW-DUST STABILISER SYSTEMS FOR THERMAL STABILISATION OF PVC			
(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON STAUBARMEN STABILISATOR-SYSTEMEN ZUR THERMISCHEN STABILISIERUNG VON PVC			
(57) Abstract			
<p>A method for producing low-dust stabiliser systems for thermal stabilisation of PVC, whereby said stabiliser systems consist of the following components: (a<sub>1</sub>) stabilisers, (a<sub>2</sub>) lubricating agents, and (a<sub>3</sub>) optionally other additives. The invention is characterised in that the components a<sub>1</sub>, a<sub>2</sub> and optionally a<sub>3</sub> are homogeneously mixed by a suitable device (V<sub>1</sub>) and are then pressed into granulates or cast by means of a suitable device (V<sub>2</sub>).</p>			
(57) Zusammenfassung			
<p>Verfahren zur Herstellung von staubarmen Stabilisator-Systemen zur thermischen Stabilisierung von PVC, wobei die Stabilisator-Systeme enthalten als Komponenten (a<sub>1</sub>) Stabilisatoren, (a<sub>2</sub>) Gleitmittel und (a<sub>3</sub>) gegebenenfalls weitere Zusätze, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponenten a<sub>1</sub>, a<sub>2</sub> und gegebenenfalls a<sub>3</sub> mittels einer geeigneten Vorrichtung (V<sub>1</sub>) homogen vermischt und anschließend mittels einer geeigneten Vorrichtung (V<sub>2</sub>) zu Granulaten gepreßt oder gegossen werden.</p>			

# **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 98/07921

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C08J3/22 C08K5/00 C08L27/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 29 22 378 A (NEYNABER) 11 December 1980 see page 7, paragraph 1; claim 1 ---	1-3
X	DE 28 27 231 A (ASSOCIATED LEAD) 11 January 1979 see claims 1,3; figures; examples ---	1,3,4
X	EP 0 565 184 A (ENICHEM) 13 October 1993 see examples 1,5 ---	1-3
A,P	WO 98 01412 A (CHEMSON) 15 January 1998 see claims 1,7,8; examples -----	1-4

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"A" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

31 May 1999

Date of mailing of the international search report

14/06/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Engel, S

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/07921

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 2922378	A	11-12-1980	NONE	
DE 2827231	A	11-01-1979	GB 1587259 A	01-04-1981
			AT 367442 B	12-07-1982
			AT 452678 A	15-11-1981
			AU 517794 B	27-08-1981
			AU 3726678 A	03-01-1980
			BE 868327 A	16-10-1978
			DK 282478 A,B,	23-12-1978
			FI 781988 A,B,	23-12-1978
			FR 2395065 A	19-01-1979
			NL 7806707 A	28-12-1978
			SE 431941 B	12-03-1984
			SE 7807126 A	23-12-1978
			ZA 7803562 A	27-06-1979
EP 565184	A	13-10-1993	IT 1258271 B	22-02-1996
			AT 167500 T	15-07-1998
			AU 3674693 A	14-10-1993
			BR 9301447 A	13-10-1993
			CA 2093380 A	07-10-1993
			DE 69319165 D	23-07-1998
			DE 69319165 T	10-12-1998
			ES 2117090 T	01-08-1998
			JP 6091152 A	05-04-1994
			KR 9700145 B	04-01-1997
			MX 9301981 A	01-12-1993
WO 9801412	A	15-01-1998	DE 19627258 A	22-01-1998

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/07921

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 6 C08J3/22 C08K5/00 C08L27/06

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 6 C08K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 29 22 378 A (NEYNABER) 11. Dezember 1980 siehe Seite 7, Absatz 1; Anspruch 1	1-3
X	DE 28 27 231 A (ASSOCIATED LEAD) 11. Januar 1979 siehe Ansprüche 1,3; Abbildungen; Beispiele	1,3,4
X	EP 0 565 184 A (ENICHEM) 13. Oktober 1993 siehe Beispiele 1,5	1-3
A,P	WO 98 01412 A (CHEMSON) 15. Januar 1998 siehe Ansprüche 1,7,8; Beispiele	1-4

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindertischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindertischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Δ" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

31. Mai 1999

Abenddatum des internationalen Recherchenberichts

14/06/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentkan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Engel, S

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/07921

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 2922378 A	11-12-1980	KEINE	
DE 2827231 A	11-01-1979	GB 1587259 A	01-04-1981
		AT 367442 B	12-07-1982
		AT 452678 A	15-11-1981
		AU 517794 B	27-08-1981
		AU 3726678 A	03-01-1980
		BE 868327 A	16-10-1978
		DK 282478 A,B,	23-12-1978
		FI 781988 A,B,	23-12-1978
		FR 2395065 A	19-01-1979
		NL 7806707 A	28-12-1978
		SE 431941 B	12-03-1984
		SE 7807126 A	23-12-1978
		ZA 7803562 A	27-06-1979
EP 565184 A	13-10-1993	IT 1258271 B	22-02-1996
		AT 167500 T	15-07-1998
		AU 3674693 A	14-10-1993
		BR 9301447 A	13-10-1993
		CA 2093380 A	07-10-1993
		DE 69319165 D	23-07-1998
		DE 69319165 T	10-12-1998
		ES 2117090 T	01-08-1998
		JP 6091152 A	05-04-1994
		KR 9700145 B	04-01-1997
		MX 9301981 A	01-12-1993
WO 9801412 A	15-01-1998	DE 19627258 A	22-01-1998